

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008458

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-131637
Filing date: 27 April 2004 (27.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 August 2005 (04.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 3 1 6 3 7

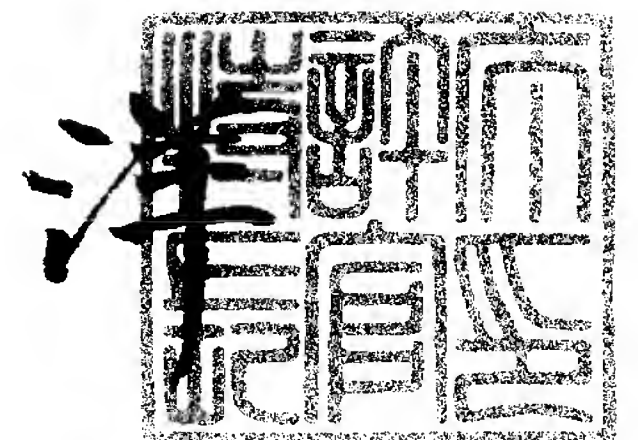
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 3 1 6 3 7
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): ト ヨ タ 自 動 車 株 式 会 社

2 0 0 5 年 7 月 2 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1043567
【提出日】 平成16年 4月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01D 53/94
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 三浦 真秀
【特許出願人】
 【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100123593
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 関根 宣夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008268
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0306635

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

それぞれ異なる等電点を有する第 1 のコロイド粒子と第 2 のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し、

前記ゾルの pH を、前記第 2 のコロイド粒子の等電点よりも前記第 1 のコロイド粒子の等電点に近づけて、前記第 1 のコロイド粒子を凝集させ、

前記ゾルの pH を、前記第 1 のコロイド粒子の等電点よりも前記第 2 のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した前記第 1 のコロイド粒子の周囲に、前記第 2 のコロイド粒子を凝集させ、そして

得られた凝集物を乾燥及び焼成すること、
を含む、中心部と外皮部とで異なる組成を有する金属酸化物粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記ゾルの pH を、前記第 1 のコロイド粒子の等電点を通過するように変動させることによって、前記第 1 のコロイド粒子を凝集させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ゾルの pH を、前記第 2 のコロイド粒子の等電点を通過するように変動させることによって、前記第 2 のコロイド粒子を凝集させる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 及び 2 のコロイド粒子がそれぞれ独立に、アルミナ、セリア、ジルコニア及びチタニアのコロイド粒子からなる群より選択される、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 のコロイド粒子がジルコニア、アルミナ又はチタニアであり、且つ前記第 2 のコロイド粒子がセリアである、請求項 4 に記載の方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物粒子の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物粒子の製造方法、特に貴金属を担持させて排ガス浄化触媒として用いるのに好ましい金属酸化物粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 等が含まれるが、これらの物質は、 CO 及び HC を酸化すると同時に、 NO_x を還元できる排ガス浄化触媒によって除去できる。排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 等の貴金属を γ -アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持させた三元触媒などが知られている。

【0003】

この金属酸化物担体は様々な材料で作ることができるが、従来は高表面積を得るためにアルミナ (Al_2O_3) を使用することが一般的であった。しかしながら近年では、担体の化学的性質を利用して排ガスの浄化を促進するために、セリア (CeO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、チタン (TiO_2) などの様々な他の材料を、アルミナと組み合わせる又は組み合わせないで使用することも提案されている。

【0004】

例えば、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高いときに酸素を吸蔵し、排ガス中の酸素濃度が低いときに酸素を放出する酸素吸蔵能 (OSC 能) を有する材料を、排ガス浄化触媒のための担体として用いることが行われている。この OSC 能を有する材料として代表的なものはセリアである。

【0005】

三元触媒の作用によって CO 及び HC の酸化と、 NO_x の還元とが効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比 (ストイキ) であることが必要であるので、 OSC 能を有する材料によって、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収し、理論空燃比付近の酸素濃度を維持することは、三元触媒が排ガス浄化能力を発揮するために好ましい。更に近年の研究によれば、セリアは OSC 能を有するだけでなく、その上に担持される貴金属、特に白金との親和性が強いために、この貴金属の粒成長 (シンタリング) を抑制できることが見出されている。

【0006】

このように、セリアは排ガス浄化触媒での使用に関して好ましい性質を有するが、この用途において必要とされる耐熱性を有さないことがある。従ってセリア及びジルコニアを固溶体化して耐熱性を高める方法が開発されている (例えば、特許文献 1 及び 2 参照)。

【0007】

【特許文献 1】 特開平 10-194742 号公報

【特許文献 2】 特開平 6-279027 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述のように複数種の材料からなる金属酸化物担体を使用し、それらの性質の組み合わせを使用する場合、これらの複数種の金属酸化物の粒子を混合することができる。しかしながらこの場合には、組み合わせられたそれぞれの金属酸化物粒子の大きさが大きく、それらの金属酸化物の性質を良好に組み合わせることができないことがある。

【0009】

また複数種の異なるコロイド粒子を混合したゾルから実質的に均一な金属酸化物粒子を得ることもできるが、均一な混合が必ずしも最良の結果をもたらすものではない。

【0010】

例えば、セリアとジルコニアが均一に混合した複合金属酸化物は良好なOSC能及び耐熱性を有することが知られているが、セリアによる白金等の貴金属のシンタリング防止を充分に行えないことがある。すなわち、この複合金属酸化物の表面にはセリア及びジルコニアの両者が存在するので、一部の貴金属はセリア部分ではなくジルコニア部分に担持され、従ってシンタリングが防止されないことがある。

【0011】

従って本発明は、複数種の金属酸化物を有し、それぞれの金属酸化物の性質を良好に発揮できる金属酸化物粒子の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

中心部と外皮部とで異なる組成を有する金属酸化物粒子を製造する本発明の方法は、それぞれ異なる等電点を有する第1のコロイド粒子と第2のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し；このゾルのpHを、第2のコロイド粒子の等電点よりも第1のコロイド粒子の等電点に近づけて、特に第1のコロイド粒子の等電点 ± 1.0 、より特に等電点 ± 0.5 の範囲内にまで近づけて、第1のコロイド粒子を凝集させ；またこのゾルのpHを、第1のコロイド粒子の等電点よりも第2のコロイド粒子の等電点に近づけて、特に第2のコロイド粒子の等電点 ± 1.0 、より特に等電点 ± 0.5 の範囲内にまで近づけて、凝集した第1のコロイド粒子の周囲に、第2のコロイド粒子を凝集させ；そして得られた凝集物を乾燥及び焼成することを含む。

【0013】

本発明の方法によれば、第1のコロイド粒子に由来する成分を比較的多く含む中心部と、第2のコロイド粒子に由来する成分を比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子を得ることができる。

【0014】

またこの本発明の方法では、任意の粒径で、中心部と外皮部とからなる構造を有する金属酸化物粒子を得ることができる。例えば実際に原料として用いたコロイド粒子が5nm程度の平均粒子径を有する場合、本発明の方法によって合成された金属酸化物粒子の平均粒子径は50nm以下にできる。従ってこの金属酸化物粒子は、例えば10 μ m未満、5 μ m未満、1 μ m未満、500nm未満、200nm未満、100nm未満、又は50nm未満の平均粒子径を有することができる。

【0015】

尚、中心部と外皮部が含む金属酸化物に関して使用される表現「比較的多く含む」は、中心部と外皮部のそれぞれにおける金属の全モル数に基づくモル分率に関して使用している。従って例えば「第1のコロイド粒子に由来する成分を比較的多く含む中心部」は、中心部におけるこの成分を構成する金属のモル分率が、外皮部におけるこの金属のモル分率よりも高いことを意味している。

【0016】

また、用語「コロイド粒子」は、液体、特に水に分散している金属酸化物又は酸素に結合した金属を有する粒子であって、分散媒を除去し、焼成することによって金属酸化物を生成するものを意味している。この「コロイド粒子」は、一般には1～1000nm、特に1～500nmの直径を有するものとして理解され、例えば100nm未満又は50nm未満の直径を有するものを入手できる。

【0017】

更に、用語「ゾル」は、コロイド粒子を液体である分散媒に分散させてなる分散系を意味し、コロイド溶液として言及されることもある。ゾルに含まれる分散媒は、水であることが一般的であるが、必要に応じてアルコール、アセチルアセトン等の有機分散媒を含むこともできる。

【0018】

また本発明の方法の他の1つの態様では、ゾルのpHを、第1のコロイド粒子の等電点

を通過するように変動させることによって、第 1 のコロイド粒子を凝集させる。

【 0 0 1 9 】

これによれば、ゾルの pH が第 1 のコロイド粒子の等電点を通過するときに、第 1 のコロイド粒子のゼータ電位がゼロになり、従って第 1 のコロイド粒子の凝集をより確実に行うことができる。

【 0 0 2 0 】

また本発明の方法の他の 1 つの態様では、ゾルの pH を、第 2 のコロイド粒子の等電点を通過するように変動させることによって、第 2 のコロイド粒子を凝集させる。

【 0 0 2 1 】

これによれば、ゾルの pH が第 2 のコロイド粒子の等電点を通過するときに、第 2 のコロイド粒子のゼータ電位がゼロになり、従って第 2 のコロイド粒子の凝集をより確実に行うことができる。

【 0 0 2 2 】

また本発明の方法の他の 1 つの態様では、第 1 及び 2 のコロイド粒子がそれぞれ独立に、アルミナ、セリア、ジルコニア及びチタニアのコロイド粒子からなる群より選択する。

【 0 0 2 3 】

また本発明の方法の他の 1 つの態様では、第 1 のコロイド粒子がジルコニア、アルミナ又はチタニア、特にジルコニアであり、且つ第 2 のコロイド粒子がセリアである。

【 0 0 2 4 】

これによれば、ジルコニア、アルミナ又はチタニアを比較的多く含む中心部と、セリアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

このような金属酸化物粒子に白金を担持すると、中心部のジルコニア、アルミナ又はチタニア、特にジルコニアによる良好な耐熱性と、セリアによる白金のシンタリング防止効果とを達成することができる。

【 0 0 2 6 】

またここでは、金属酸化物粒子の金属の全モル数に基づいて、セリウムと、ジルコニウム、アルミニウム又はチタンのモル分率が合計で、少なくとも 85 mol %、特に少なくとも 90 mol %、より特に少なくとも 95 mol % であってよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 7 】

本発明について図 1 を用いて説明する。ここで図 1 は本発明の方法によって製造される金属酸化物粒子の断面図である。

【 0 0 2 8 】

この図 1 で示されるように、本発明の方法によれば中心部 1 と外皮部 2 とで異なる組成を有する金属酸化物粒子を製造できる。すなわち、本発明の方法では、異なる等電点を有する少なくとも 2 種類のコロイド粒子を含有するゾルにおいて第 1 のコロイド粒子を凝集させ、その後で凝集させた第 1 のコロイド粒子の周囲に、第 2 のコロイド粒子を凝集させて、第 1 のコロイド粒子に由来する成分で主に構成される中心部 1 と、第 2 のコロイド粒子に由来する成分で主に構成される外皮部 2 とを有する金属酸化物粒子を製造する。

【 0 0 2 9 】

ここでは中心部 1 と外皮部 2 とがそれぞれ、第 1 のコロイド粒子と第 2 のコロイド粒子に由来する複数の一次粒子 (1 a, 2 a) からなっている。但し、これら複数の一次粒子は、それぞれの一次粒子の間に明確な境界を有することも、有さないこともある。また中心部 1 と外皮部 2 との境界は必ずしも明確なものではなく、組成が徐々に変化している部分として現れていてもよい。また更に、中心部 1 と外皮部 2 との境界部が第 1 のコロイド粒子に由来する成分と第 2 のコロイド粒子に由来する成分との混合物、特に固溶体であってもよい。尚、図 1 では外皮部 2 が不連続であるように示されているが、これは連続であってもよい。

【 0 0 3 0 】

本発明の方法で製造される金属酸化物粒子を構成する金属酸化物としては任意の金属酸化物を選択することができ、特に金属酸化物粒子の中心部に保持することが好ましい金属酸化物を、第1の金属酸化物として選択し、金属酸化物粒子の外皮部に露出させることが好ましい金属酸化物を第2の金属酸化物として選択できる。例えば、第1の金属酸化物として好ましいものはジルコニアであり、第2の金属酸化物として好ましいものはセリアである。ここで、ジルコニアは高耐熱性を有し、またセリアは、白金を担持させたときに白金のシンタリングを防止できる。

【0031】

本発明の金属酸化物粒子の外皮部又は中心部が、ジルコニア又はセリアを含む場合、これらの中心部又は外皮部は、セリウム（Ce）及びジルコニウム（Zr）以外の金属、例えばアルカリ土類金属及び希土類元素からなる群より選択される金属、特にイットリウム（Y）を含むことができる。これらのアルカリ土類金属及び希土類元素、特にイットリウムは、ジルコニア及びセリアに優れた耐熱性を提供する傾向がある。

【0032】

本発明の方法によって得られる金属酸化物粒子に、白金、ロジウム、パラジウムのような貴金属を担持して排ガス浄化触媒を製造できる。この場合、本発明の方法で得られる金属酸化物粒子は、中心部と外皮部とを有することができるので、この排ガス浄化触媒は、主に外皮部に貴金属を担持させることができる。

【0033】

金属酸化物粒子への貴金属の担持は、公知の方法を任意に使用して行うことができる。これは例えば、貴金属の塩及び／又は錯塩を含有する溶液を吸水担持し、乾燥及び焼成して行うことができる。金属酸化物粒子への貴金属の担持量は、金属酸化物粒子に対して0.01～5質量%、特に0.1～2質量%であってよい。

【0034】

この排ガス浄化触媒は、それ自体を成形して用いるだけでなく、モノリス担体、例えばセラミックハニカムにコートして用いることもできる。

【0035】

以下では本発明の方法の各工程について説明する。

【0036】

〔混合ゾルの提供〕

本発明の方法では始めに、それぞれ異なる等電点を有する第1のコロイド粒子と第2のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供する。

【0037】

ここで提供される具体的なゾルとしては、金属のアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを加水分解及び縮合して得られた物質を挙げることができる。またアルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル及びセリアゾルのようなゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することもできる。

【0038】

一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによって含有されるコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。すなわち等電点がアルカリ側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルを酸性にすることによって安定化している（酸性安定化ゾル）。また等電点が酸性側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルをアルカリ性にすることによって安定化している（アルカリ安定化ゾル）。

【0039】

ここでこのコロイド粒子の等電点は粒子を構成する酸化物のような材料自体によって限定されるものではなく、コロイド粒子の表面改質、特に有機化合物によるコロイド粒子の表面改質によって任意に設定できるものである。従って本発明の方法で用いる第1及び第2の金属酸化物のコロイド粒子は、本発明のために適切なpHを有するように任意に選択できる。例えば、これら第1及び第2のコロイド粒子は、これらのコロイド粒子の等電点

のpHが3以上、特に4以上、より特に5以上離れているように選択できる。

【0040】

尚、本発明の方法の実施に関して必要なコロイド粒子の等電点は、任意の方法によって得ることができるが、例えば電気泳動光散乱法で測定できる。

【0041】

本発明の方法で使用できる少なくとも2種類のコロイド粒子を含有するゾルは、任意の方法で得ることができるが、特に異なるゾルを混合することによって得ることができる。またこれらのコロイド粒子の混合比は、所望とされる金属酸化物粒子の性質に依存して任意に決定できる。

【0042】

本発明の方法において、金属酸化物粒子に含ませることが好ましいアルカリ土類金属及び希土類のような元素は、コロイド粒子としてだけではなく、金属塩、例えば硝酸塩としても、ゾルに含有させることができる。

【0043】

〔第1のコロイド粒子の凝集〕

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、第2のコロイド粒子の等電点よりも第1のコロイド粒子の等電点に近づけて、第1のコロイド粒子を凝集させる。

【0044】

上述のように、一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによってコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。従って本発明でのように、第1のコロイド粒子と第2のコロイド粒子とを含有するゾルにおいて、ゾルのpHを第1のコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、この第1のコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによって第1のコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、第2のコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、第2のコロイド粒子は比較的大きいゼータ電位を有し、従って第2のコロイド粒子の凝集は抑制されている。

【0045】

ゾルのpHの調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができる。例えば、酸としては鉱酸、例えば硝酸、塩酸を用いることができ、アルカリとしては、アンモニア水、水酸化ナトリウムを用いることができる。また、ゾルのpHの調節は、単に複数種のゾルを混合することによって達成することもできる。

【0046】

このゾルのpHの調節は、pHメーターでゾルのpHを測定しながら、酸又はアルカリをゾルに添加して達成できる。またこれは、予めサンプリングしたゾルを用いてpH調節に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それに基づいてゾル全体のために必要とされる酸又はアルカリの量を決定し、ゾル全体に添加することによっても達成できる。

【0047】

〔第2のコロイド粒子の凝集〕

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、第1のコロイド粒子の等電点よりも第2のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した第1のコロイド粒子の周囲に、第2のコロイド粒子を凝集させる。

【0048】

このように、凝集した第1のコロイド粒子を含有するゾルのpHを、第2のコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、この第2のコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによって第2のコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、第1のコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、第1のコロイド粒子の凝集が抑制されて、第1のコロイド粒子の周囲に第2のコロイド粒子が堆積する。

【0049】

尚、ゾルのpHの調節については上記第1の金属酸化物の凝集の場合と同様である。

【 0 0 5 0 】

〔凝集物の乾燥及び焼成〕

このようにして得られる凝集体を乾燥及び焼成することによって、第1のコロイド粒子に由来する成分で主に構成される中心部と、第2のコロイド粒子に由来する成分で主に構成される外皮部とを有する金属酸化物粒子を製造できる。

【 0 0 5 1 】

ゾルからの分散媒の除去及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができる。これは例えば、ゾルを120℃のオーブンに入れて達成できる。このようにしてゾルから分散媒を除去及び乾燥して得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子を得ることができる。この焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば500～1100℃の温度で行うことができる。

【 0 0 5 2 】

以下、本発明を実施例に基づき更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

以下の実験におけるゾルのpHの測定は、pHメーターを使用し、pHメーター電極をゾルに直接に浸漬して行った。

【 0 0 5 4 】

〔実施例1〕

この実施例では、アルカリ安定化ジルコニア水性ゾルと酸性安定化セリア水性ゾルとから、中心部がジルコニアを比較的多く含み、且つ外皮部がセリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得る。

【 0 0 5 5 】

アルカリ安定化ジルコニア水性ゾル（等電点pH3.5）と、酸性安定化セリア水性ゾル（等電点pH8.5）を混合して、ジルコニア（ ZrO_2 ）とセリア（ CeO_2 ）とのモル比が1：1になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸（ HNO_3 ）水溶液を滴下してpHを3.0にし、ジルコニアを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア（ NH_3 ）水溶液を滴下してpHを10にし、セリアを凝集させた。

【 0 0 5 6 】

この混合ゾルを120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【 0 0 5 7 】

〔実施例2〕

この実施例では、アルカリ安定化チタニア水性ゾルと酸性安定化セリア水性ゾルとから、中心部がチタニアを比較的多く含み、且つ外皮部がセリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得る。

【 0 0 5 8 】

アルカリ安定化チタニア水性ゾル（等電点pH3.9）と、酸性安定化セリア水性ゾル（等電点pH8.5）を混合して、チタニア（ TiO_2 ）とセリア（ CeO_2 ）とのモル比が1：1になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、チタニアを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、セリアを凝集させた。その後、実施例1と同様に乾燥及び焼成を行って、金属酸化物粒子を得た。

【 0 0 5 9 】

〔実施例3〕

この実施例では、アルカリ安定化アルミナ水性ゾルと酸性安定化セリア水性ゾルとから、中心部がアルミナを比較的多く含み、且つ外皮部がセリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得る。

【0060】

アルカリ安定化アルミナ水性ゾル（等電点pH4.8）と、酸性安定化セリア水性ゾル（等電点pH8.5）を混合して、アルミナ（ Al_2O_3 ）とセリア（ CeO_2 ）とのモル比が1：2になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、アルミナを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、セリアを凝集させた。その後、実施例1と同様に乾燥及び焼成を行って、金属酸化物粒子を得た。

【0061】

〔実施例4〕

この実施例では、酸性安定化ジルコニア水性ゾルとアルカリ安定化セリア水性ゾルとから、中心部がジルコニアを比較的多く含み、且つ外皮部がセリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得る。

【0062】

酸性安定化ジルコニア水性ゾル（等電点pH7.8）と、アルカリ安定化セリア水性ゾル（等電点pH4.0）を混合して、ジルコニア（ ZrO_2 ）とセリア（ CeO_2 ）とのモル比が1：1になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、ジルコニアを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、セリアを凝集させた。その後、実施例1と同様に乾燥及び焼成を行って、金属酸化物粒子を得た。

【0063】

〔実施例5〕

この実施例では、酸性安定化チタニア水性ゾルとアルカリ安定化セリア水性ゾルとから、中心部がチタニアを比較的多く含み、且つ外皮部がセリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得る。

【0064】

酸性安定化チタニア水性ゾル（等電点pH7.9）と、アルカリ安定化セリア水性ゾル（等電点pH4.0）を混合して、チタニア（ TiO_2 ）とセリア（ CeO_2 ）とのモル比が1：1になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、チタニアを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、セリアを凝集させた。その後、実施例1と同様に乾燥及び焼成を行って、金属酸化物粒子を得た。

【0065】

〔実施例6〕

この実施例では、酸性安定化アルミナ水性ゾルとアルカリ安定化セリア水性ゾルとから、中心部がアルミナを比較的多く含み、且つ外皮部がセリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得る。

【0066】

酸性安定化アルミナ水性ゾル（等電点pH7.6）と、アルカリ安定化セリア水性ゾル（等電点pH4.0）を混合して、アルミナ（ Al_2O_3 ）とセリア（ CeO_2 ）とのモル比が1：2になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、アルミナを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、セリアを凝集させた。その後、実施例1と同様に乾燥及び焼成を行って、金属酸化物粒子を得た。

【0067】

〔比較例1〕

この実施例では、ジルコニア粉末とセリア粉末とを混合する。

【0068】

ジルコニア粉末とセリア粉末とを混合して、ジルコニア（ ZrO_2 ）とセリア（ CeO_2 ）とのモル比が1：1になるようにし、これをボールミルにおいて100時間にわたって混合した。

【 0 0 6 9 】

〔 比較例 2 〕

この実施例では、チタニア粉末とセリア粉末とを混合する。

【 0 0 7 0 】

チタニア粉末とセリア粉末とを混合して、チタニア (TiO_2) とセリア (CeO_2) とのモル比が 1 : 1 になるようにし、これをボールミルにおいて 1 0 0 時間にわたって混合した。

【 0 0 7 1 】

〔 比較例 3 〕

この実施例では、アルミナ粉末とセリア粉末とを混合する。

【 0 0 7 2 】

アルミナ粉末とセリア粉末とを混合して、アルミナ (Al_2O_3) とセリア (CeO_2) とのモル比が 1 : 2 になるようにし、これをボールミルにおいて 1 0 0 時間にわたって混合した。

【 0 0 7 3 】

〔 比較例 4 〕

この比較例では、共沈法を用いてジルコニアとセリアを有する金属酸化物粒子を得る。

【 0 0 7 4 】

蒸留水に、硝酸アンモニウムセリウムとオキシ硝酸ジルコニウム二水和物とを加えて、ジルコニウム (Zr) とセリウム (Ce) とのモル比が 1 : 1 になるようにした。この混合物にアンモニア水溶液を滴下して pH を 9 にし、沈殿を生じさせた。その後、実施例 1 と同様に乾燥及び焼成を行って、金属酸化物粒子を得た。

【 0 0 7 5 】

〔 金属酸化物粒子の構造評価 〕

XPS (X線光電子分光) 定量分析を用いて、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4 の金属酸化物粒子の表面 CeO_2 濃度を求めた。結果は下記の表 1 に示している。

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

表 1 : XPS 定量分析による表面 CeO_2 濃度

	金属酸化物粒子	定量値 [atm%]
実施例 1	外皮部 CeO_2 - 中心部 ZrO_2 粒子	56%
実施例 2	外皮部 CeO_2 - 中心部 TiO_2 粒子	51%
実施例 3	外皮部 CeO_2 - 中心部 Al_2O_3 粒子	53%
実施例 4	外皮部 CeO_2 - 中心部 ZrO_2 粒子	51%
実施例 5	外皮部 CeO_2 - 中心部 TiO_2 粒子	49%
実施例 6	外皮部 CeO_2 - 中心部 Al_2O_3 粒子	47%
比較例 1	CeO_2 粉末 + ZrO_2 粉末	38%
比較例 2	CeO_2 粉末 + TiO_2 粉末	37%
比較例 3	CeO_2 粉末 + Al_2O_3 粉末	32%
比較例 4	(Ce , Zr) O_x 粉末	38%

【 0 0 7 7 】

この表 1 から明らかなように、セリア粉末とジルコニア粉末等とを混合する比較例 1 ~ 3 及びセリア-ジルコニア粉末を得る比較例 4 の共沈法と比較して、本発明の方法による金属酸化物粒子では、使用した原料中のモル比が同じであるにも関わらず、比較的多量のセリアが表面に現れていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 8 】

【図 1】 本発明の金属酸化物粒子を表す断面図である。

【符号の説明】

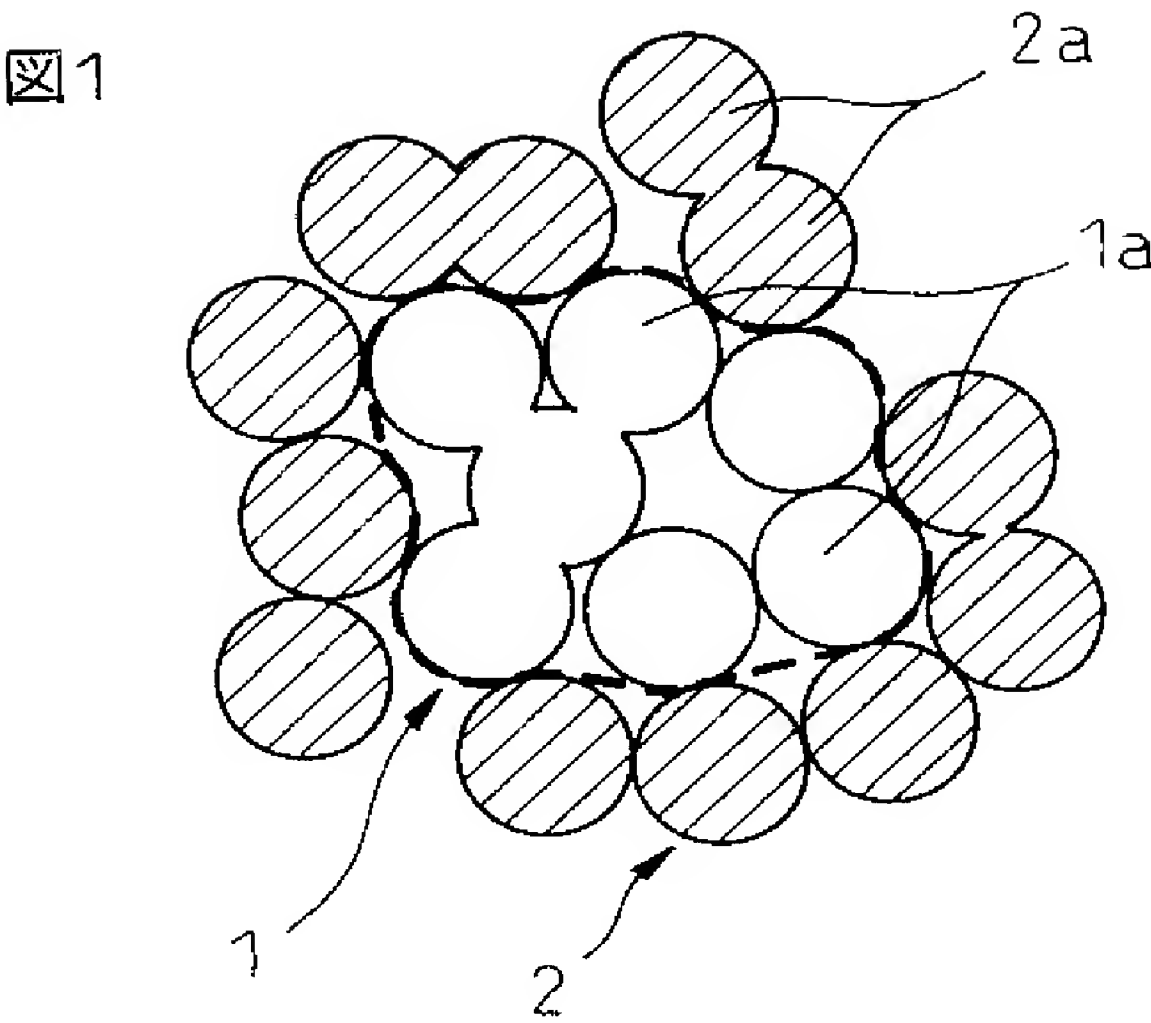
【 0 0 7 9 】

1 … 中心部

1 a … 中心部を構成する 1 次粒子

2 … 外皮部

2 a … 外皮部を構成する 1 次粒子



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複数種の金属酸化物を有し、それぞれの金属酸化物の性質を良好に発揮できる金属酸化物粒子及びその製造方法、並びにこの金属酸化物粒子から得られる排ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】 それぞれ異なる等電点を有する第1及び第2のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し、このゾルのpHを、第2のコロイド粒子の等電点よりも第1のコロイド粒子の等電点に近づけて、第1のコロイド粒子を凝集させ、このゾルのpHを、第1のコロイド粒子の等電点よりも第2のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した第1のコロイド粒子の周囲に、第2のコロイド粒子を凝集させ、そして得られた凝集物を乾燥及び焼成することを含む、中心部1と外皮部2とで異なる組成を有する金属酸化物粒子の製造方法とする。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 3 2 0 7

19900827

新規登録

5 0 1 3 2 4 7 8 6

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

トヨタ自動車株式会社